

UNIVERSITÉ DE PARIS

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1911-1912

N° 5

SUR LES

AMIDES HYPOCHLOREUX

HYPOBROMEUX ET HYPOIODEUX

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le 14 Décembre 1911

PAR

ÉTIENNE BOISMENU

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE,

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX DE REIMS

JURY

{ MM. BOUCHARDAT, *President.*
MOUREU, *Professeur.*
VALEUR, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. DAVY

52, RUE MADAME

1911

SUR LES
AMIDES HYPOCHLOREUX
HYPOBROMEUX ET HYPOIODEUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1911-1912

N°

SUR LES

AMIDES HYPOCHLOREUX

HYPOBROMEUX ET HYPOIODEUX

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le Décembre 1911

PAR

ÉTIENNE BOISMENU

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE,

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX DE REIMS

JURY

{ MM. BOUCHARDAT, *President.*
MOUREU, *Professeur.*
VALEUR, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. DAVY

52, RUE MADAME

1911



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, ☼ I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. ✱, ☼ I.
E. MUSSON, Secrétaire, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O. ✱, ☼ I. Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut,
O. ✱, ☼ I. Botanique générale.
VILLIERS, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ☼ I. Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✱, ☼ I. Chimie minérale
RADAIS, ✱, ☼ I. Cryptogamie.
BÉHAL, O. ✱, ☼ I. Chimie organique.
PERROT, ✱, ☼ I. Matière médicale.
COUTIÈRE, ☼ I. Zoologie.
BERTHELOT, ☼ I. Physique.
GRIMBERT, ☼ I. Chimie biologique.
MOUREU, Memb. de l'Inst. ✱, ☼ I. Pharmacie chimique.
IEBEAU, ☼ I. Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ☼ I.
Professeur honoraire : M. JUNGFLEISCH, O. ✱, ☼ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, ☼ I.	MM. GUÉRIN, ☼ I.
DELÉPINE, ☼ I.	GUÉGUEN, ☼ I.
VALEUR, ☼ A.	LUTZ, ☼ I.
BOUGAULT, ☼ A.	HÉRISSEY, ☼ I.
TASSILLY, ☼ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ☼ I. Chimie générale.
COUSIN, ☼ I. Chimie analytique.
SOUÈGES, ☼ A. Micrographie.
MOURLOT, ☼ I. Physique.
BARTHELAT, ☼ I. Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER ☼, A.
Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ☼ I.

A MON MAÎTRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. BOUCHARDAT

PROFESSEUR DE MINÉRALOGIE ET D'HYDROLOGIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Respectueux hommage.

A MONSIEUR M. FRANÇOIS

DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PHARMACIEN DES HOPITAUX

Témoignage de profonde reconnaissance.

SUR LES AMIDES HYPOCHLOREUX, HYPOBROMEUX & HYPOIODEUX

INTRODUCTION

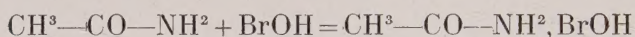
La nature de la plupart des corps dont jé me suis occupé est peu connue. Jusqu'à ces dernières années, les amides chlorés, bromés et iodés à l'azote étaient considérés comme des corps organiques substitués dans lesquels l'halogène existe à l'état dissimulé. Pourtant, dès 1893, Selivanoff (1), s'appuyant sur les propriétés de l'acétamide bromé d'Hofmann (2), pensait que les amides bromés devaient être des amides de l'acide hypobromeux.

Le mode d'obtention de ce corps indiqué par Hofmann : action du brome sur l'acétamide en présence d'un alcali, celui donné par Selivanoff : action du brome sur l'acétamide en présence d'oxyde jaune de mercure indiquaient suffisamment qu'il devait se former, dans l'un et l'autre cas, de l'acide hypobromeux par action du brome sur la soude ou sur l'oxyde de mercure. Comme

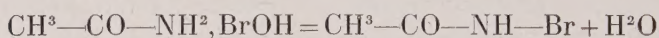
(1) *Selivanoff*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXVI, 1893, p. 423.

(2) *Hofmann*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XV, 1882, p. 407.

l'acétamide bromé possède toutes les propriétés d'un amide hypobromeux (il contient tout son brome à l'état actif), il suffisait donc, pour achever la démonstration, de prouver qu'on pouvait le préparer en combinant directement l'acide hypobromeux et l'acétamide. Cette opération, en apparence très simple, mais pratiquement assez délicate, en raison de l'instabilité de l'acétamide bromé, a été réalisée par M. François (1). Ce savant a obtenu d'abord l'acétamide bromé hydraté d'Hofmann, véritable hypobromite d'acétamide :



puis, par déshydratation, l'acétamide bromé anhydre qui apparaît ainsi comme un amide secondaire mixte acétique et hypobromeux :



C'est cette expérience fondamentale de M. François qui a été le point de départ de mes recherches. Je me suis attaché à préparer, par combinaison directe de l'acide hypobromeux et des amides, des hypobromites d'amides, dans le but de les déshydrater pour les transformer en amides hypobromeux. On verra, dans la suite, que, sauf dans le cas de l'acétamide, je n'ai pu obtenir d'hypobromite. Il s'est toujours formé directement le composé anhydre correspondant.

Après avoir préparé quelques amides hypobromeux, je me suis demandé s'il ne serait pas possible d'obtenir

(1) *M. François*. Comptes rendus, t. CXLIII 1909, p. 173, et Journal de Pharmacie et de Chimie, 6^e série, t. XXIX 1909, p. 145.

des composés iodés analogues, c'est-à-dire des amides hypoiodeux. Ces corps sont difficiles à préparer et très instables. Ils se forment quand on fait réagir l'iode sur les amides, en présence d'oxyde jaune de mercure ou d'hydroxyde d'argent, par conséquent, leur formation semble devoir être précédée d'une production d'acide hypoiodeux. Les propriétés oxydantes de l'acétamide iodé furent remarquées par Selivanoff (1) qui le considéra comme un corps analogue aux iodures d'azote.

J'ai réussi à préparer quelques-uns de ces intéressants composés que le mode de formation et les propriétés rangent incontestablement parmi les amides hypoiodeux.

Enfin, j'ai voulu vérifier que les amides chlorés à l'azote formaient bien aussi, parallèlement aux amides hypobromeux et hypoiodeux, une classe d'amides hypochloreux. Dans l'étude de ces derniers corps, j'ai été amené à isoler des corps nouveaux renfermant dans leur molécule deux atomes de chlore actif, des amides dichlorés à l'azote, c'est-à-dire des amides dihypochloreux.

PLAN

Mon Travail comprend quatre parties principales. Dans le premier chapitre, j'indique les procédés que j'ai utilisés pour obtenir les amides dont j'ai préparé les dérivés halogénés. Pour la suite, j'aurais dû logiquement

(1) *Selivanoff*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI 1893, p. 985.

traiter d'abord des amides hypochloreux, puis des amides hypobromeux et enfin des amides hypoiodeux. J'ai préféré respecter l'ordre chronologique dans lequel mes recherches furent faites, pensant que l'exposé y gagnerait en clarté.

Le deuxième chapitre est donc consacré aux amides hypobromeux, le troisième, aux amides hypoiodeux, et le quatrième, aux amides hypochloreux. Enfin, je tire les conclusions qui découlent des faits rapportés.

Mes recherches ont été faites au laboratoire de Monsieur le professeur Bouchardat. Il m'est agréable d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments d'affectueuse gratitude pour l'hospitalité que j'ai reçue dans son laboratoire et la constante sollicitude dont j'ai été l'objet de sa part.

J'accomplis un agréable devoir en remerciant M. le professeur Guignard d'avoir bien voulu présenter à l'Académie des Sciences les résultats que j'ai obtenus dans le cours de mes recherches.

M. François m'a inspiré l'idée de ma thèse. Je suis heureux de lui adresser mes bien vifs remerciements pour les savants conseils qu'il m'a quotidiennement fournis avec une bienveillance inlassable.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des Amides

ACÉTAMIDE

J'ai préparé l'acétamide en déshydratant l'acétate d'ammoniaque, d'après le mode opératoire indiqué par M. François (1).

Je rappelle que, dans ce procédé, on commence par faire du biacétate d'ammoniaque, en dissolvant, à chaud, du sesquicarbonate d'ammoniaque dans l'acide acétique. On chauffe ensuite le biacétate jusqu'à ce que le liquide du ballon commence à distiller à 222. Ce liquide est constitué par de l'acétamide pur. Après refroidissement et solidification, il fond à 80°.

Le rendement est de 92 pour cent.

PROPIONAMIDE

On sature 500 gr. d'acide propionique (Point d'ébullition : 144°) par du carbonate d'ammoniaque pur. Le propionate d'ammoniaque obtenu est ensuite déshydraté par la chaleur. On recueille le liquide qui distille à 213°.

(1) *François*. Journal de Pharmacie et de Chimie, 6^e série, t. XXIII, 1906, p. 230.

Après solidification, onessore au papier le propionamide et on l'enferme dans un flacon sec. Il fond à 77°. Le rendement est de 115 grammes.

Dans cette opération, tout le liquide qui passe à la distillation jusqu'à 130° est alcalin. Le distillat devient ensuite acide, la partie qui passe à 148° est considérable, c'est de l'acide propionique pur. Il est donc très probable que, comme dans la préparation de l'acétamide, il se forme d'abord le sel acide, ainsi que l'a fait remarquer M. François.

On aurait, en tout cas, avantage à partir du bipropionate puisqu'on éviterait toute perte d'ammoniaque et récupérerait la molécule supplémentaire d'acide propionique ajoutée au propionate neutre d'ammoniaque. Il suffirait de mettre à part le liquide distillant à 148°.

BENZAMIDE

On met dans un mortier 375 grammes de carbonate d'ammoniaque pulvérisé et on y ajoute, par petites portions, en triturant, 250 grammes de chlorure de benzoyle. Quand l'odeur de ce dernier a disparu (on rajoute au besoin une petite quantité de carbonate d'ammoniaque), on lave le produit à l'eau froide pour enlever le chlorure d'ammonium formé et l'excès de carbonate non décomposé. La masse blanche essorée, dissoute dans le minimum d'eau bouillante, donne, par refroidissement, des cristaux blancs de benzamide qui, après essorage au papier et dessiccation à l'étuve à 70°, fondent à 128°.

Le rendement est de 100 grammes.

CHAPITRE II.

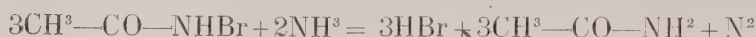
Amides hypobromeux

Hofmann (1), en faisant réagir sur les amides le brome en présence de soude ou de potasse, obtint tous les amides bromés de la série grasse, depuis l'acétamide jusqu'au stéaramide bromés. Il prépara également quelques dérivés bromés aromatiques. Il fit, en outre, une étude approfondie des corps qui se forment quand on ajoute de la soude ou de la potasse à un mélange de brome et d'acétamide. Entre autres produits de la réaction, il isola l'acétamide monobromé hydraté $\text{CH}^3\text{—CO—NHBr} + \text{H}^2\text{O}$ (qu'il transforma ultérieurement en acétamide monobromé anhydre) et l'acétamide dibromé $\text{CH}^3\text{—CO—NBr}^2$.

Hofmann considéra ces corps comme des dérivés bromés substitués. Pourtant, il relate, dans son mémoire, quelques propriétés singulières de l'acétamide mono-

(1) *Hofmann*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XV, 1882, p. 752-762.

bromé. Ainsi, on y peut lire que la solution d'ammoniaque réagit avec la plus grande énergie sur l'acétamide bromé en donnant de l'acide bromhydrique et un abondant dégagement d'azote, suivant l'équation :



Avec l'aniline, il se produit une réaction qui peut aller jusqu'à l'explosion. Les produits sont l'acétamide et les dérivés substitués de l'aniline, en particulier la tribromaniline qui peut être facilement reconnue à son point de fusion (117°). De même, dit-il, les substances aromatiques semblent agir de diverses façons ; ainsi, le phénol produit du tribromophénol avec régénération d'acétamide.

Comme on le voit, l'acétamide se conduit dans ces trois réactions comme l'acide hypobromeux.

Etudiant la façon dont l'acétamide bromé se comporte vis-à-vis de la lessive de soude, Hofmann constate que le mélange de ces deux corps peut rester des heures en contact, sans subir de changement considérable, comme on le reconnaît facilement à ce qu'une goutte de la solution, saturée par un acide, se colore en brun par suite de la mise en liberté de brome. Mais si l'on chauffe ensuite avec précaution à 60°-70° la liqueur modérément diluée (un chauffage rapide de grandes quantités de solution concentrée peut produire une réaction violente dangereuse), il se produit une transformation que l'on constate parfaitement à ce qu'un essai ne se colore plus en jaune par addition d'acide.

Ces faits s'accordent encore parfaitement avec la nature hypobromeuse de l'acétamide bromé puisque les solutions d'hypobromites alcalins sont relativement stables à froid, mais très instables à chaud.

Je dois encore m'arrêter, poursuit Hofmann, pour jeter un coup d'œil sur l'action de l'eau sur l'acétamide bromé.

L'eau froide et l'eau modérément chaude sont sans action ; mais l'eau bouillante dégage des vapeurs brunes et, après une ébullition poursuivie pendant longtemps, la liqueur, devenue incolore, ne contient plus que de l'acétamide et une petite quantité de méthylacétylurée.

De quelle manière, dans cette réaction, l'acétamide est-il régénéré ? se demande Hofmann. Et il répond aussitôt : « Il n'est pas douteux qu'il doive se former de l'acide hypobromeux » :



La mise en liberté d'acide hypobromeux fut d'ailleurs vérifiée par des déterminations quantitatives.

Quant à l'acétamide dibromé, ses propriétés rappellent également celles de l'acide hypobromeux. Si l'on remarque, d'autre part, que les amides bromés sont obtenus par action du brome et d'un alcali, c'est-à-dire, en réalité, d'un hypobromite alcalin (1) sur les amides, il n'y a rien que de très naturel à admettre que ce sont des dérivés de l'acide hypobromeux. Cette hypothèse a

(1) *Hoogewerff et van Dorp*, Recueil des Pays-Bas, t. V, 1886, p. 252.

été émise plus tard par Selivanoff (1) qui appuya son opinion sur le mode de préparation des amides bromés (analogue à celui des hypobromites) et sur la propriété que possèdent ces corps, agissant sur une solution acétique d'iodure de potassium, de mettre en liberté deux atomes d'iode, ce qui ne peut s'expliquer que si l'on admet la formation intermédiaire d'une molécule d'acide hypobromeux.

Pour justifier son hypothèse, il voulut montrer d'une façon plus frappante l'origine hypobromeuse de l'acétamide bromé et fut ainsi amené à préparer ce corps en faisant agir une bouillie aqueuse d'oxyde jaune de mercure sur un mélange de brome et d'acétamide.

Or, il est indiscutable que, dans cette réaction, il se forme de l'acide hypobromeux puisque c'est la réaction même qui a permis à Balard de découvrir l'acide hypobromeux.

Pour élucider définitivement la question, M. François (2) entreprit de montrer, tant par la synthèse que par l'analyse, que l'acétamide bromé est un amide de l'acide hypobromeux. Il fallut d'abord, pour obtenir ce résultat, trouver un moyen de préparer de l'acide hypobromeux pur, car il était impossible de songer à employer le procédé à l'oxyde de mercure qui donne une solution contenant une forte proportion de mercure. M. François y parvint par la méthode suivante :

(1) *Selivanoff*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXV, 1892, p. 3617 ; t. XXVI, 1893, p. 423.

(2) *François*, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série, t. XXIX, 1909, p. 145 ; *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1909, p. 173.

On dissout 17 grammes d'azotate d'argent dans 200 cc. d'eau, on ajoute un excès de lessive de soude, qui précipite l'oxyde d'argent, on lave cet oxyde une dizaine de fois par décantation, on le recueille sur un entonnoir garni d'un tampon de coton et on le laisse égoutter. On place dans un flacon émeri 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute une dizaine de gouttes de brome, on agite pour dissoudre et on additionne d'oxyde d'argent en quantité suffisante pour faire disparaître le brome. On ajoute de nouveau dix gouttes de brome, puis de l'oxyde d'argent et ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé les trois quarts de l'oxyde. On filtre à la trompe, sur un tampon de coton, la solution d'acide hypobromeux. Elle passe généralement colorée en jaune foncé. On l'agite de nouveau, dans un flacon propre, avec de l'oxyde d'argent jusqu'à décoloration. On filtre. On obtient ainsi une solution d'acide hypobromeux très légèrement colorée en jaune pâle et contenant des traces de bromure d'argent qui se déposent d'ailleurs très rapidement.

Ayant préparé de cette manière une solution d'acide hypobromeux pur, M. François titre cette solution au moyen de la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac. Connaissant le volume et le titre de la solution hypobromeuse, il calcule immédiatement la quantité d'acétamide capable de la saturer et de transformer tout l'acide hypobromeux en hypobromite d'acétamide $\text{CH}_3\text{—CO—NH}_2, \text{BrOH}$.

Cette quantité d'acétamide est pesée, puis dissoute dans 20 centimètres cubes d'eau ; on fait alors tomber goutte à goutte, dans cette solution, la solution d'acide hypobromeux, en agitant constamment. Chaque goutte

d'acide hypobromeux produit une tache jaune qui disparaît presque instantanément ; il ne se forme pas de brome libre et les dernières traces de bromure d'argent se déposent. On filtre au papier.

La solution incolore est répartie par portion de 15 centimètres cubes dans des boîtes de Petri que l'on chauffe à 50 degrés sous un jet d'air. Lorsque le volume du liquide est réduit à un tiers environ, on cesse de chauffer de façon que l'évaporation se termine à une température ne dépassant pas 30 degrés.

On obtient ainsi, sur le fond des vases de Petri, des cristaux réunis en dendrites et ayant tout à fait l'apparence du givre sur les vitres en hiver. Le rendement est sensiblement théorique.

Le produit est incolore à l'œil nu ; au microscope, il se montre formé d'une seule sorte de cristaux, qui sont de lames rectangulaires très allongées, de couleur jaune pâle. Le microscope ne permet pas d'y distinguer de corps étrangers. Comme, de plus, l'acide hypobromeux et l'acétamide, pris isolément, sont facilement volatils et que, de ce fait, ils ne peuvent souiller le produit, ce dernier peut être considéré comme pur.

Le dosage du brome actif par la liqueur de Gay-Lussac et le dosage du brome total après transformation de l'acide hypobromeux en acide bromhydrique par l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, puis précipitation par le nitrate d'argent en présence d'acide azotique donnent des résultats identiques qui concordent parfaitement avec la quantité de brome que renferme l'acétamide bromé hydraté d'Hofmann.

Le dosage de l'azote permet aussi d'affirmer qu'il y a identité entre les deux corps.

De ses expériences, M. François conclut que le corps appelé par Hofmann acétamide bromé hydraté et auquel ce dernier auteur a attribué la formule $\text{CH}^3\text{—CO—NHBr} + \text{H}^2\text{O}$ contient tout son brome à l'état actif, c'est-à-dire de l'état d'hypobromite : qu'il peut être reproduit avec sa composition et tous ses caractères, par simple combinaison à basse température d'un mélange d'acide hypobromeux et d'acétamide ; qu'on doit donc le considérer comme un hypobromite d'acétamide et l'écrire $\text{CH}^3\text{—CO—NH}^2, \text{BrOH}$ et enfin que le corps nommé par Hofmann acétamide bromé, produit par le précédent, par perte d'une molécule d'eau à 50 degrés et qu'il écrit $\text{CH}^3\text{—CO—NHBr}$, est un amide de l'acide hypobromeux ; qu'en résumé, l'acétamide bromé $\text{CH}^3\text{—CO—NH—Br}$ est un amide secondaire mixte, acétique et hypobromeux.

Sur les conseils de M. François et pour voir si cette formation d'amides hypobromeux était générale, j'ai repris l'étude de l'action de l'acide hypobromeux sur les amides.

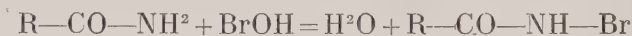
Strecker (1) ayant obtenu des sels d'amide, le chlorhydrate et le nitrate d'acétamide, Nölting et Weingärtner (2), le chlorhydrate d'acétanilide, Topin (3), onze autres sels d'amides, tous par combinaison directe de

(1) *Strecker*, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, 1857, p. 321.

(2) *Nölting et Weingärtner*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVIII, 1885, p. 1340.

(3) *Topin*, Thèse de pharmacien de 1^{re} classe, Paris 1894.

l'acide avec l'amide, je pouvais espérer préparer les hypobromites d'amides également par union directe de l'acide hypobromeux avec les amides. Or, on verra qu'en faisant réagir sur un amide une solution d'acide hypobromeux, je n'ai pas obtenu d'hypobromite d'amide, sauf dans le cas de l'acétamide, l'acide hypobromeux et l'amide se combinent avec élimination d'une molécule d'eau pour donner l'amide hypobromeux correspondant (1).



Antérieurement, Lengfeld et Stieglitz (2) avaient remarqué que, dans la préparation des amides bromés par le procédé d'Hofmann, le rendement était considérablement augmenté quand on opérait à la température de la glace fondante. Slosson (3) avait préparé quelques anilides bromés par précipitation, au moyen de l'acide borique, de l'anilide bromé formé au sein d'un mélange d'anilide et d'hypobromite de soude ; enfin, Chattaway et Orton (4) avaient préparé un grand nombre de dérivés bromés des amides ou des sulfonamides aromatiques, par l'action de l'hypobromite de soude ou du mélange de brome et d'oxyde de mercure sur ces amides.

(1) *E. Boismenu*, Comptes Rendus, t. CLIII, 1911, p. 678.

(2) *Lengfeld et Stieglitz*, American chemical Journal, t. XV, 1893, p. 215.

(3) *Slosson*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXVIII, 1895, p. 3265.

(4) *Chattaway et Orton*, Berichte, t. XXXII, 1899, p. 3753 ; Chemical Society, t. LXXIX, 1901, p. 274, 461, 816 ; t. LXXXI, 1902, p. 814 et 984 ; t. LXXXVII, 1905, p. 145.

ACÉTAMIDE BROMÉ

J'ai d'abord essayé de préparer ce corps par les moyens indiqués par Seliyanoff, c'est-à-dire en faisant agir des vapeurs de brome sur l'acétamide mercurique ou, encore, une bouillie aqueuse d'oxyde jaune de mercure sur un mélange de brome et d'acétamide. Malgré de nombreuses cristallisations, je n'ai jamais réussi à obtenir, par l'un ou l'autre de ces procédés, un corps exempt de mercure. J'ai ensuite répété les expériences de M. François. Mes constatations n'ont fait que confirmer les conclusions publiées par cet auteur. Après avoir obtenu l'acétamide bromé en faisant tomber une solution titrée d'acide hypobromeux pur dans de l'eau contenant une quantité calculée d'acétamide, je l'ai préparé en plus grande quantité par addition de brome à un mélange d'acétamide et d'hydroxyde d'argent, c'est-à-dire en faisant réagir l'acide hypobromeux naissant sur l'acétamide.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE L'ACÉTAMIDE BROMÉ.

Voici le mode opératoire que j'ai suivi :

On met dans une fiole conique :

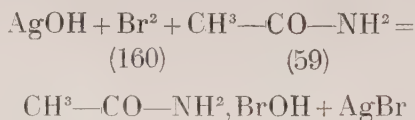
Acétamide	5 gr. 9
Eau	100 centimètres cubes

Après dissolution, on ajoute :

Hydrate d'argent humide 25 gr.

On fait alors tomber goutte à goutte, dans le mélange, du brome placé dans une burette de Mohr dont l'extrémité supérieure est obturée par un tampon de coton. Après l'introduction de dix gouttes de brome dans la fiole, on empêche toute élévation de température, en agitant sous l'eau. On continue ainsi l'addition du brome par séries de dix gouttes, en refroidissant après chacune d'elles.

Pour saturer les 5 gr. 9 d'acétamide, il faudrait théoriquement 16 grammes de brome, soit approximativement 5 cc. 4 :



On cesse d'ajouter du brome quand on en a fait écouler cette quantité augmentée d'un ou deux dixièmes de centimètre cube destinés à compenser les pertes par volatilisation. Le mélange est jeté sur un entonnoir ; on filtre à la trompe et on obtient une liqueur un peu rougeâtre qui se trouble rapidement. On l'agite avec un peu d'hydroxyde d'argent ; la coloration rouge disparaît instantanément pour faire place à une coloration jaune pâle. On laisse reposer pendant une heure. La liqueur se trouble d'abord après la filtration, dépose ensuite un peu de bromure d'argent et redevient limpide. On filtre au papier et la solution obtenue, faiblement jaune, très limpide, est évaporée au bain-marie à 35-40 degrés, dans un courant d'air. Elle se décolore rapidement. Au bout de cinq heures, l'évaporation est terminée et l'on obtient des

tables rectangulaires incolores, que l'on essore soigneusement au papier.

Pour l'analyse de ce composé, j'ai dosé le brome, qui y est tout entier à l'état actif, soit avec la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac, soit en faisant tomber la prise d'essai dans une solution aqueuse d'iodure de potassium faiblement acidulée par l'acide acétique et titrant ensuite, par l'hyposulfite de soude, l'iode mis en liberté.

L'azote a été dosé dans le liquide décoloré par l'hyposulfite. On hydrolyse par ébullition avec l'acide sulfurique et l'ammoniaque est ensuite dosée par la méthode de Schloësing.

Analyses

	Trouvé				Calculé pour $\text{CH}_3\text{-CO-NH}^2, \text{BrOH}$
	I	II	III	IV	
Br pour 100	50,97	51,24	50,69	51,03	51,28
N pour 100	9,08	9,05	9,11	9,08	8,97

Propriétés

L'acétamide bromé cristallise dans le système orthorhombique ; son étude cristallographique a été faite récemment par M. Mauguin (1). Les cristaux obtenus par ma méthode sont très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins facilement solubles dans le chloroforme. Ils se conservent très mal, perdent rapidement du brome et finissent par se transformer en une masse visqueuse rouge.

Dissous dans l'eau, ils donnent une liqueur qui

(1) *Mauguin*, Thèse doctorat ès-sciences, p. 36, Paris, 1910.

oxyde énergiquement l'anhydride arsénieux, décolore instantanément l'indigo, décompose l'iodure de potassium et ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent à froid.

La solution, additionnée de nitrate d'argent, devient très faiblement opalescente, au bout d'une dizaine de secondes. Sans aller jusqu'au trouble, cette opalescence s'accroît avec le temps et, au bout d'une à deux heures, le mélange, vu par réflexion, présente une faible teinte grise, avec un léger précipité.

A chaud, la solution additionnée de nitrate d'argent précipite immédiatement en blanc en dégageant des vapeurs piquantes d'isocyanate de méthyle.

Additionnée de soude, elle donne, par distillation, un liquide qui fournit, avec le réactif de Nessler, un abondant précipité jauné clair comme celui que donne la monométhylamine dans les mêmes conditions.

ACÉTAMIDE BROMÉ ANHYDRE

Hofmann rapporte que les cristaux d'acétamide bromé hydraté ne perdent leur eau de cristallisation que difficilement et très lentement dans le vide, mais rapidement à 50 degrés.

Les essais de déshydratation dans le vide, que j'ai faits sur le corps précédemment décrit, n'ont pas réussi. Je n'ai jamais obtenu, par ce procédé, autre chose qu'un mélange des composés anhydre et hydraté. Par contre, ce corps, maintenu à l'étuve à 50 degrés pendant 20 heures, puis dissous dans le chloroforme bouillant, comme

l'indique M. Mauguin, donne, par refroidissement, des cristaux très blancs qui ont la composition de l'acétamide bromé anhydre.

	<i>Analyses</i>		Calculé pour $\text{CH}_3\text{—CO—NH—Br}$
	Trouvé		
	I.	II	
Br pour 100	57,16	57,16	57,96
N pour 100	10,19	10,17	10,14

Propriétés

Le corps obtenu fond à 106°, point de fusion de l'acétamide bromé anhydre. Il se conserve assez bien pendant longtemps à condition qu'il ait été bien déshydraté et maintenu à l'abri de l'humidité.

Il possède les mêmes propriétés que l'acétamide bromé hydraté. Agissant sur une solution d'iodure de potassium, il met en liberté 2 atomes d'iode, c'est-à-dire qu'il agit comme s'il contenait 2 atomes de brome alors qu'il n'en contient qu'un. Ce brome est donc du brome actif, il dérive de l'acide hypobromeux Br—OH dont il est le radical *hypobromyle*.

PROPIONAMIDE BROMÉ

Pour préparer ce corps, on fait d'abord une solution d'acide hypobromeux pur en faisant réagir l'hydroxyde d'argent sur de l'eau additionnée de brome, en suivant le mode opératoire indiqué par M. François. La solution est titrée ensuite avec la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac. On calcule rapidement la quantité d'amide néces-

saire pour en saturer un volume déterminé. Ce poids théorique de propionamide est dissous dans cinq fois son poids d'eau et la solution ainsi obtenue est additionnée, goutte à goutte, d'acide hypobromeux en agitant et refroidissant. La liqueur est évaporée à 30-40° sous un jet d'air sec, dans une large capsule de porcelaine à fond plat. On obtient ainsi des cristaux blancs que l'on essore soigneusement au papier et analyse immédiatement, de la même façon que l'acétamide bromé.

Analyses			
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-NH-Br}$
Br pour 100	51,91	52,12	52,63
N pour 100	9,30	9,26	9,21

Propriétés

Le propionamide bromé ainsi obtenu fond à 80°, point de fusion du propionamide bromé d'Hofmann.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther éthylique, l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme ; il est peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole ; il est soluble, à chaud, dans le benzène.

Sa solution aqueuse possède les mêmes propriétés oxydantes que la solution d'acétamide bromé ; elle réagit de la même façon que cette dernière sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iode de potassium et le nitrate d'argent.

Additionnée de soude et distillée, elle fournit un liquide alcalin qui donne un précipité jaune pâle avec le réactif

de Nessler. Le brome que contient le propionamide bromé est, comme dans la molécule d'acétamide bromé, à l'état d'*hypobromyle* et le propionamide bromé est, par conséquent, un amide secondaire mixte, propionique et hypobromeux.

La solution cétonique de propionamide bromé donne, avec l'ammoniaque, un précipité blanc qui se dissout au bout d'un certain temps. Cependant, elle ne précipite par l'ammoniaque qu'autant que cette dernière n'est pas en excès. Avec un excès d'ammoniaque, il se produit un dégagement gazeux très abondant avec formation d'une coloration jaune fugace et élévation notable de la température. L'apparition du précipité blanc n'a pas lieu non plus en présence d'une quantité insuffisante d'ammoniaque ; dans ce cas, on remarque simplement un dégagement gazeux avec coloration jaune persistante de la liqueur. Dans tous les cas, il y a production de chaleur.

BENZAMIDE BROMÉ

La solution d'acide hypobromeux, préparée comme précédemment, étant titrée et mesurée, on dissout, dans dix fois son poids d'alcool à 95°, la quantité théorique de benzamide capable de la neutraliser. On fait ensuite tomber, goutte à goutte, la solution acide dans la solution de benzamide, en agitant et refroidissant sous l'eau. Chaque goutte d'acide hypobromeux produit, en tombant, une tache blanche qui se redissout immédiatement. Quand les quatre cinquièmes environ de la solution d'acide hypobromeux sont introduits, le benzamide bromé

se précipite sous la forme d'un dépôt assez abondant, légèrement jaunâtre. On termine l'addition de l'acide hypobromeux et le précipité est trituré au mortier, pendant quelques minutes, avec le liquide qui le baigne, puis essoré à la trompe et placé dans un exsiccateur. A aucun moment de la préparation, il n'y a mise en liberté de brome.

	Analyses			
	Trouvé			Calculé pour C ⁶ H ⁵ -CO-NH—Br
	I	II	III	
Br pour 100	39,53	39,35	39,38	40
N pour 100	6,94	7,04	7,04	7

Propriétés

Le benzamide bromé ainsi obtenu fond vers 130° en donnant un liquide rouge qui dégage du brome.

Il est très peu soluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'éther acétique ; il est soluble, à chaud, dans le chloroforme et peu soluble, à froid et à chaud, dans l'éther de pétrole.

Il agit comme l'acétamide et le propionamide bromés sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iode de potassium et le nitrate d'argent.

Son brome est donc encore à l'état d'*hypobromyle* et on doit considérer le benzamide bromé comme un amide secondaire mixte, benzoïque et hypobromeux.

*
* *

L'action de l'acide hypobromeux sur l'acétanilide sem-

ble donner de l'acétanilide bromé, mais l'instabilité de cette substance, déjà signalée par Slosson (1), n'a pas permis de l'isoler. Le corps obtenu, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 165° et se montre identique à l'acétanilide-para-bromé.

FORMAMIDE BROMÉ

Le formamide jouit de propriétés toutes spéciales parmi les amides de la série grasse ; aussi, ne s'est-il pas comporté comme les autres amides sous l'action de l'acide hypobromeux. Celui-ci est décomposé par le formamide avec mise en liberté de brome et ne donne pas de formamide bromé.

Pour préparer ce dernier composé, j'ai été forcé d'avoir recours à l'action de l'acide hypobromeux naissant, produit par le brome et l'hydroxyde d'argent sec, sur le formamide dissous dans l'éther acétique pur. Voici le procédé que j'ai employé :

On met dans un flacon émeri :

Formamide	2 gr. 25
Ether acétique pur	10 centimètres cubes

et on y ajoute la solution suivante :

Brome	10 gr.
Ether acétique pur	20 centimètres cubes

On introduit ensuite, en agitant continuellement et en refroidissant de temps en temps sous l'eau, de l'oxyde d'argent sec, par petites portions. Il faut environ 12 gr.

(1) *Stosson, loc. cit.*

d'oxyde pour obtenir la décoloration de la liqueur. On filtre à la trompe sur un tampon d'amianté et on évapore la solution en la faisant tomber, goutte à goutte, sur une large plaque de verre et dans un courant d'air sec. On obtient ainsi des cristaux très blancs que l'on essore au papier et que l'on met dans le vide sulfurique. Au bout de cinq à six jours, ils répondent à la formule H—CO—NH—Br . Le rendement est de 2 gr., on les analyse comme les autres amides bromés.

	Analyses				Calculé pour H—CO—NH—Br
	Trouvé				
	I	II	III	IV	
Br pour 100	64,10	63,62	63,78	63,74	64,51
N pour 100	11,22	11,25	11,37	11,31	11,29

Propriétés

Il fond à 87-88°, en une huile rouge brün, avec dégagement de brome. Il est très instable ; il ne se conserve pas, même dans le vide sulfurique ; il devient rapidement jaune, puis rouge brün. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique cristallisable ; il est moins soluble dans l'éther acétique et peu soluble dans le chloroforme, l'éther de pétrole et le benzène. Il agit comme les autres amides bromés sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iodure de potassium et le nitrate d'argent. Son brome est donc aussi à l'état d'hypobromyle ; par suite, le formamide bromé est un amide secondaire mixte, formique et hypobromeux.

Les dictionnaires de chimie indiquent que le forma-

mide bromé a été préparé par Hofmann. Cette indication n'est que partiellement exacte. Cet auteur a, en effet, obtenu, par l'action du brome sur le formamide, en présence d'un alcali, un corps qu'il a soupçonné être le formamide bromé, mais seulement parce que c'était là l'application, au formamide, du procédé général de préparation des amides bromés. Voici d'ailleurs ce qu'écrit Hofmann (1), dans son mémoire :

« Il parut tout d'abord intéressant d'examiner l'action
« du formamide sur le brome, en présence d'un alcali.
« Si on ajoute, jusqu'à teinte jaune, une solution alcaline à un mélange d'une molécule de formamide et
« une molécule de brome, l'éther retire de cette solution
« une combinaison qu'on obtient cristallisée par évaporation de l'éther. La mise en liberté de brome quand
« on verse de l'acide chlorhydrique sur ces cristaux fait
« que c'est très probablement à un formamide bromé
« (CHO) NHBr que l'on a affaire ici. Mais je n'ai pu obtenir cette substance en quantité suffisante pour pouvoir en vérifier la formule par une analyse ».

Ce corps n'a donc été qu'entrevu par Hofmann. Ceci tient au procédé employé par le savant allemand ; le formamide bromé, étant très instable, se décompose en présence de la solution alcaline.

(1) *Hofmann*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XV, 1882, p. 752.

CHAPITRE III

Amides hypoiodeux

Le premier composé de ce genre fut préparé par Bunge (1), en faisant réagir le succinimide argentique sur une solution d'iode dans l'acétone absolument pure ; c'est le succinimide iodé. On peut remplacer l'iode de ce composé par l'hydrogène ou par les métaux, mais non par les radicaux organiques.

Selivanoff (1) obtint plus avantageusement le même corps en employant le succinimide mercurique et une solution d'iode dans l'éther acétique chimiquement pur.

La solution aqueuse de succinimide iodé est douée de propriétés décolorantes et donne avec l'acétanilide un dérivé iodé substitué dans le noyau benzénique. Agissant sur l'iodure de potassium, elle en libère de l'iode ; en présence de bioxyde de baryum, il y a dégagement d'oxygène.

(1) *Bunge*, *Liebig's Annalen*, Suppl. t. VII, 1869-1870, p. 119.

De ces réactions, Selivanoff déduisit que, au contact de l'eau, le succinimide iodé se dédoublait probablement en acide hypoiodéux et succinimide, puis, l'acide hypoiodéux se décomposerait très rapidement, ce qui expliquerait le dépôt d'iode que l'on observe.

Un deuxième composé analogue fut obtenu par Selivanoff (1), par action de l'acétamide mercurique sur une solution d'iode dans l'éther acétique chimiquement pur. La solution, évaporée à la température ordinaire, donne, d'après Selivanoff, des cristaux d'acétamide iodé et de l'iodure mercurique. Les deux corps sont séparés par de nombreuses cristallisations, mais on conçoit que ce mode de préparation entraîne la perte de beaucoup d'acétamide iodé.

J'ai répété les expériences de Selivanoff, dans le but d'obtenir de l'acétamide iodé, mais je n'ai pu arriver à préparer, par cette méthode, un corps exempt de mercure.

Pour faire la démonstration du caractère hypoiodéux des amides halogénés que j'ai étudiés, il eût été désirable de les préparer en combinant, à basse température, l'acide hypoiodéux libre et l'amide, mais, l'acide hypoiodéux libre n'étant pas connu, j'ai dû me contenter de faire réagir, sur l'amide en solution dans l'éther acétique, l'acide hypoiodéux naissant, obtenu par l'action de l'iode sur l'oxyde d'argent sec.

Ce procédé m'a toujours donné des corps exempts d'argent.

(1) *Selivanoff*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, 1893, p. 985.

Pour analyser les amides hypoiodés que j'ai obtenus, j'ai dosé l'iode, qui y est tout entier à l'état d'iode actif, en faisant tomber la prise d'essai dans un excès de solution d'iodure de potassium faiblement acidulée par l'acide acétique et titrant ensuite, par l'hyposulfite de soude, l'iode libéré.

L'azote a été dosé comme dans le cas des amides hypobromés.

ACÉTAMIDE IODÉ

On met dans un flacon émeri

Acétamide	1 gr. 475
Ether acétique pur	100 centimètres cubes

D'autre part, on pèse

Iode pulvérisé	7 gr.
----------------------	-------

On introduit dans la solution environ 0 gr. 15 à 0 gr. 20 d'iode, puis un peu d'hydrate d'argent sec ; on agite jusqu'à décoloration. On continue les additions successives d'iode et d'hydroxyde d'argent jusqu'à épuisement complet de la provision d'iode, résultat que l'on obtient au bout d'environ deux heures et en employant approximativement 11 gr. 50 d'hydroxyde d'argent. La solution est filtrée à la trompe sur un tampon d'amiante et évaporée, à la température ordinaire, dans une large capsule de porcelaine à fond plat, ou, sur une plaque de verre, dans un courant d'air sec. Le produit solide, obtenu par l'un ou l'autre mode d'évaporation, est essoré au papier et trituré avec 2 ou 3 centimètres cubes de chloroforme. Après décantation de ce dernier, le corps, qui est très blanc, est séché au papier et quand il ne présente

plus l'odeur du chloroforme, ce qui ne demande que quelques minutes, on l'analyse.

		Analyses				Calculé pour CH ³ —CO—NH—I
		Trouvé				
		I	II	III	IV	
I pour 100		68,39	68,05	68,49	68,08	68,64
N pour 100		7,81	7,84	7,75	7,80	7,57

Propriétés

L'acétamide iodé, ainsi obtenu, fond vers 143° en un liquide rouge brun qui dégage de l'iode. Il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, l'acétone et l'alcool méthylique ; il est peu soluble dans l'éther et à peu près insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Il ne peut se conserver que dans le vide sulfurique ; enfermé dans un flacon, il s'altère rapidement, en se colorant en brun, même dans l'obscurité.

Il se dissout dans l'eau en donnant d'abord une liqueur incolore, mais, en moins d'une minute, de l'iode est mis en liberté et la liqueur se colore en jaune puis en brun.

La solution aqueuse d'acétamide iodé décolore l'indigo ; les acides la colorent en jaune, par mise en liberté d'iode ; elle décompose l'iodure de potassium, même en solution neutre. L'iode contenu dans l'acétamide iodé est donc de l'iode actif ; il dérive de l'acide hypoiodéux I—OH dont il est le radical *hypoiodyle*. Additionnée de nitrate d'argent, elle ne précipite pas immédiatement, le mélange reste limpide pendant une à deux secondes, puis un louche très faible apparaît, qui

augmente rapidement et, au bout de dix à vingt secondes, la liqueur est trouble.

A chaud, le nitrate d'argent donne immédiatement un précipité. Même à froid, en présence de nitrate d'argent, la solution dégage une odeur d'isocyanate de méthyle.

La solution d'acétamide iodé dans l'acétone donne, par addition de quelques gouttes d'ammoniaque, un précipité gris qui présente, à l'œil nu et au microscope, l'aspect de l'iodure d'azote. Il contient de l'iode actif, mais en moins grande quantité que l'iodure d'azote.

Pour isoler ce précipité, on doit filtrer immédiatement car il se dissout ou se décompose rapidement dans la liqueur qui le baigne. A l'état sec, il détone par le choc ou la chaleur ; humide, il peut être manié sans danger. Je me réserve d'en faire l'étude ultérieurement.

PROPIONAMIDE IODÉ

Préparation

On met dans un flacon émeri :

Propionamide	1 gr. 825
Ether acétique pur	25 centimètres cubes

et dans un autre flacon :

Iode	9 gr.50
Ether acétique pur	95 centimètres cubes

On verse dans la solution de propionamide un centimètre cube de la solution iodée et on décolore, par agitation, avec un peu d'hydroxyde d'argent sec. On répète

cette opération jusqu'à épuisement de la solution iodée. Il faut employer environ 15 grammes d'hydroxyde d'argent. L'opération dure à peu près deux heures un quart. La solution, filtrée à la trompe, sur un tampon d'amianté, est abandonnée à elle-même, à la température ordinaire. Au bout d'une heure, on peut déjà recueillir des cristaux de propionamide iodé ; si l'on attend au lendemain, la quantité en est plus considérable. On recueille ces cristaux, les dessèche dans le vide et analyse comme ceux d'acétamide iodé.

<i>Analyses</i>					
	Trouvé				Calculé
	I	II	III	IV	pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO NH-I}$
I pour 100	63,35	63,20	63,22	63,89	63,81
N pour 100	6,94	7,09	7,05	6,95	7,03

Propriétés

Le propionamide iodé, que j'ai préparé pour la première fois, se présente sous la forme de longues aiguilles, absolument blanches, qui se conservent assez bien pendant plusieurs jours ; dans le vide, on peut les conserver longtemps.

Il fond vers 128° en un liquide rouge brun qui dégage de l'iode.

Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone, il est soluble dans l'éther éthylique et dans l'éther acétique, moins soluble dans l'acide acétique et très peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Il se dissout dans l'eau en donnant d'abord une liqueur incolore, sans séparation d'iode. Au bout d'envi-

ron une minute, une très légère teinte jaune apparaît et la liqueur sent très faiblement l'iode.

La solution aqueuse décolore l'indigo et elle agit sur une solution d'iodure de potassium en mettant en liberté une quantité d'iode double de celle contenue dans le propionamide iodé. L'iode actif que renferme le propionamide iodé fait donc de ce dernier corps un dérivé de l'acide hypoiodeux : un amide secondaire mixte, propionique et hypoiodeux.

Comme l'acétamide iodé, le propionamide iodé donne, en solution cétonique, avec l'ammoniaque, un précipité gris qui, desséché, détone par le choc ou la chaleur. Ce précipité contient de l'iode actif : agissant sur une solution d'iodure de potassium, il en libère de l'iode.

FORMAMIDE IODÉ

Préparation

On le prépare de la même façon que l'acétamide iodé, en employant :

Formamide	2 gr. 25
Ether acétique pur	100 centimètres cubes
Iode pulvérisé	9 gr. 50

La décoloration est obtenue au bout de deux heures et nécessite l'emploi de 12 grammes d'hydroxyde d'argent.

On filtre à la trompe et expose le liquide, placé dans une grande capsule de porcelaine à fond plat, à un courant d'air sec et froid, jusqu'à réduction, à dix centimètres cubes. La solution ainsi concentrée, abandonnée

dans un cristalliseur, fournit des cristaux de formamide iodé, parfois souillés de longues aiguilles d'iode. Le produit solide ainsi obtenu est trituré au mortier à trois ou quatre reprises différentes avec, chaque fois, deux à trois centimètres cubes de chloroforme. Quand ce dernier n'est plus coloré en violet, on essore au papier le formamide iodé. Suivant la rapidité de l'opération, le corps est jaunâtre ou brunâtre. Il est indispensable de procéder immédiatement à son analyse.

Analyses

	Trouvé			Calculé pour $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{I}$
	I	II	III	
I pour 100	75	74,85	75,13	74,26
N pour 100	8,17	8,04	8,20	8,18

Propriétés

Le formamide iodé fond vers 95°, en un liquide rouge brun qui perd de l'iode.

Il commence à se décomposer aussitôt après sa formation ; on ne peut guère le conserver pendant plus de dix minutes sans qu'il brunisse notablement. Il ne se conserve ni dans le vide ni dans une atmosphère de gaz carbonique.

Il est très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique ; il est soluble dans l'éther acétique et dans l'éther éthylique et très peu soluble dans l'éther de pétrole, le benzène et le chloroforme.

Au bout de peu de temps, il devient complètement brun. Trituré alors avec du chloroforme, il ne cède pas d'iode à ce dernier, ce qui prouve que la coloration brune

n'est pas due à de l'iode libre. Projeté dans l'eau, il s'y dissout en donnant une liqueur d'abord incolore, puis légèrement jaunâtre qui décompose instantanément l'iode de potassium en solution neutre ou acide, avec mise en liberté d'iode.

La solution aqueuse de ce corps brun se colore en brun par élévation de température puis elle perd totalement son iode par ébullition et redevient incolore.

Cette même solution aqueuse, abandonnée à elle-même, pendant un quart d'heure, à la température ordinaire, présente une coloration brune avec un dépôt d'iode.

Additionnée de nitrate d'argent, elle donne d'abord un louche à peine perceptible qui croît rapidement pour se transformer en un abondant précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent, au bout de dix à quinze secondes.

La solution alcoolique ou cétonique de formamide iodé ou du produit brun auquel il donne naissance spontanément donne, par addition de quelques gouttes d'ammoniaque, un précipité gris qui, desséché, détone par le choc ou la chaleur.

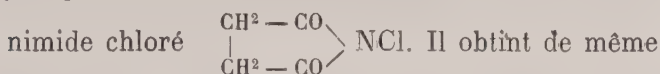
Si on ne filtre pas immédiatement pour isoler le précipité gris, il se transforme, en quelques secondes, en un précipité jaune d'iodoforme, laissant au-dessus de lui un liquide limpide et incolore.

Les différentes propriétés du formamide iodé montrent que, comme les autres amides iodés à l'azote, il contient tout son iode à l'état actif, ce qui fait de ce corps un dérivé de l'acide hypoiodéux : un amide secondaire mixte, formique et hypoiodéux.

CHAPITRE IV

Amides hypochloreux (*)

En faisant réagir le chlorure de chaux et l'acide chlorhydrique sur le succinimide, Bender (1) obtint le succinimide chloré



l'acétanilide et le benzamide chlorés. Cet auteur observa l'action remarquable qu'exercent, sur ce corps, l'acide chlorhydrique ou les alcalis. Sous l'influence de ces réactifs, qui ne sont pourtant pas réducteurs, le chlore est remplacé par de l'hydrogène et l'on revient au succinimide.

Ce fait frappa Selivanoff (2) qui reprit l'étude de cette question. Il constata d'abord que, pour obtenir un bon rendement, on devait préparer le succinimide chloré à basse température ; il mit, en outre, en évidence les pro-

(*) La rédaction de ma thèse était complètement terminée quand furent publiées les notes de MM. BÉHAL et DETOEF sur la chlorurée et de M. DELÉPINE sur les composés chlorés de l'hexaméthylène-tétramine. Les propriétés de ces nouveaux corps chlorés à l'azote montrent que ceux-ci sont des dérivés de l'acide hypochloreux. Je crois, d'ailleurs, que toutes les amines et tous les amides halogénés à l'azote sont des dérivés hypochloreux, hypobromeux et hypoiodeux et qu'ils forment trois grandes séries de corps dont les premiers termes sont respectivement le chlorure, le bromure et l'iodure d'azote.

(1) *Bender*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, 1886, p. 2273.

(2) *Selivanoff*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXV, 1892, p. 3617.

priétés oxydantes de ce corps en montrant qu'il oxydait les alcools primaires et secondaires et décomposait l'iode de potassium en solution acide, avec mise en liberté d'iode.

Il montra que des remarques semblables s'appliquaient à l'acétamide chloré d'Hofmann (1) et aux dérivés chlorés (dans le groupe NH^2) des amines alcoyloxyliques du type R—NHCl et R—NCl^2 et conclut que ces corps étaient des anhydrides mixtes de l'acide hypochloreux.

Plus tard, Slosson (2) prépara le formanilide chloré $\text{H—CO—NCl—C}^6\text{H}^5$ et le benzanilide chloré $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CO—NCl—C}^6\text{H}^5$ par action de l'hypochlorite de soude sur les amides correspondants.

Chattaway (3) fit connaître toute une série d'amides chlorés à l'azote, parmi lesquels le formanilide chloré, l'acétanilide chloré, le phénylbenzamide chloré, etc. obtenus en ajoutant une quantité calculée de solution de chlorure de chaux à une solution d'amide contenant un excès de bicarbonate de potassium.

Il montra ensuite (4) que le benzène sulfonamide $\text{C}^6\text{H}^5\text{—SO}^2\text{—NH}^2$ et les composés analogues pouvaient facilement être chlorés à l'azote en faisant réagir, sur les sulfonamides, en solution chloroformique, une solution refroidie d'hypochlorite de soude additionnée de bicar-

(1) Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XV, 1882, p. 410.

(2) Slosson, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVIII, 1895, p. 3265.

(3) Chattaway, *Chemical Society*, t. LXXV, 1899, p. 1046.

(4) Chattaway, *Chemical Society*, t. LXXXV, 1904, p. 1181-1187; t. LXXXVII, 1905, p. 145-171.

bonate de potassium. Les corps ainsi préparés décomposent quantitativement l'acide iodhydrique et s'isomérisent facilement en sulfonanilides halogénés dans le noyau.

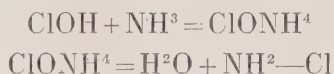
Il prépara également le benzène sulfonamide dichloré $C^6H^5-SO^2-NCl^2$, déjà obtenu par Kastle (1), en ajoutant le sulfonamide à une solution saturée et refroidie de chlorure de chaux et versant peu à peu de l'acide acétique dans le mélange.

Le même auteur (2) prépara, en outre, des oxamides chlorés par action d'une solution saturée de chlorure de chaux sur une solution acétique bouillante d'oxamides substitués.

Tout récemment, M. Raschig (3), additionnant d'ammoniaque une solution très diluée d'un hypochlorite alcalin, remarqua que le mélange ne donnait plus de coloration violette avec l'aniline et qu'il contenait un corps nouveau, la monochloramine :



D'après cela, la monochloramine serait un amide primaire, provenant théoriquement de l'union d'une molécule d'ammoniaque et d'une molécule d'acide hypochloreux, avec élimination d'une molécule d'eau et par conséquent le plus simple des amides chlorés :



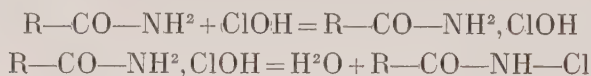
(1) *Kastle*, American chemical Journal, t. XVII, 1895, p. 704.

(2) *Chattaway et Lewis*, Chemical Society, L. LXXXIX, 1906, p. 155-161.

(3) *Raschig*, Chemiker Zeitung, 1907, p. 926.

Dans tous les modes de préparation des amides chlorés qui précèdent, il est évident que, dans une première phase, de l'acide hypochloreux est mis en liberté. Il est donc tout naturel de penser que c'est à la production intermédiaire de cet acide hypochloreux qu'est due la formation d'amides chlorés à l'azote. Aussi, après avoir obtenu des amides hypobromeux et hypoiodeux, par combinaison directe des acides correspondants avec les amides, ai-je tenté de préparer des amides hypobromeux, également par union de l'acide hypochloreux avec les amides.

Je voulais essayer, par ce procédé, d'obtenir des hypochlorites d'amides que j'aurais ensuite déshydratés pour les transformer en amides hypochloreux :



Or, je n'ai pas réussi à isoler un seul hypochlorite d'amide. Chaque fois que j'ai fait réagir l'acide hypochloreux sur un amide, j'ai obtenu directement le produit de leur combinaison, molécule à molécule, avec élimination d'une molécule d'eau :



Préparation de l'acide hypochloreux.

Pour l'obtention des combinaisons chlorées à l'azote des amides, j'ai utilisé une solution d'acide hypochloreux pur. On ne pouvait, en effet, employer la solution obtenue en agitant de l'oxyde de mercure humide avec

du chlore, car elle contient une assez forte proportion de métal. D'autre part, je ne pouvais non plus me servir d'hydroxyde d'argent, comme dans le cas des acides hypobromeux et hypoiodeux, car l'acide hypochloreux est décomposé au fur et à mesure de sa formation. Le meilleur procédé de préparation de l'acide hypochloreux pur étant incontestablement celui qui consiste à dissoudre dans l'eau l'anhydride hypochloreux pur, c'est à ce procédé que j'ai eu recours. On sait qu'il consiste à faire passer du chlore sur de l'oxyde de mercure.

On commence par dessécher l'oxyde jaune de mercure à 300° pendant quatre heures. Après refroidissement, on en remplit un tube de verre large d'un centimètre, long d'un mètre à un mètre vingt et coudé de telle façon que l'une des branches ait à peu près vingt centimètres de longueur et fasse avec l'autre un angle voisin de 135° . Seule la grande branche doit être garnie d'oxyde jaune desséché. On a soin de mettre un tampon de coton de verre à l'endroit du coude pour empêcher l'oxyde d'être entraîné dans la petite branche qui s'engage dans le col d'un petit ballon contenant 25 à 30 centimètres cubes d'eau. L'extrémité de la petite branche doit plonger dans l'eau. Enfin, le ballon est maintenu constamment à zéro degré, au moyen de glace ; on peut ajouter un peu de sel marin à la glace, mais la température ne doit pas être inférieure à -5° , car, au-dessous de cette température, le liquide se congèlerait, et la masse solidifiée, obturant l'extrémité du tube, s'opposerait au dégagement de l'anhydride hypochloreux.

Le chlore est produit, avec une grande régularité, en

faisant tomber, dans un ballon contenant une solution de permanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique pur placé dans une ampoule à robinet dont l'extrémité inférieure s'engage dans le bouchon du ballon. Le gaz qui se dégage traverse d'abord un flacon laveur contenant de l'eau qui retient l'acide chlorhydrique entraîné puis un deuxième flacon contenant de l'acide sulfurique pur, chargé de dessécher le chlore. Le gaz, ainsi lavé et desséché, traverse ensuite la couche d'oxyde de mercure que renferme le long tube de verre ; pendant cette traversée, il se transforme en anhydride hypochloreux Cl^2O ; ce dernier se dissout, à sa sortie du tube, dans l'eau du ballon.

Pendant tout le temps que dure l'opération, il faut avoir soin de maintenir, constamment dans la glace, le tube d'oxyde de mercure, sur toute sa longueur.

Quant à la vitesse de dégagement du chlore, elle doit être telle que l'on puisse facilement compter toutes les bulles qui traversent les flacons laveurs.

On obtient ainsi, sans difficulté, des solutions titrant 30 à 40 pour cent de chlore actif, c'est-à-dire contenant, en réalité, 15 à 30 pour cent de chlore, en poids.

ACÉTAMIDE MONOCHLORÉ.

Préparation

La solution d'acide hypochloreux étant préparée comme il vient d'être dit, on en mesure le volume et on la titre au moyen de la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac. On calcule immédiatement le poids d'acétamide ca-

pable de se combiner, molécule à molécule, avec l'acide hypochloreux contenu dans le volume connu de solution titrée ; on dissout cette quantité d'acétamide dans son poids d'eau et on fait tomber, goutte à goutte, dans cette solution, la solution d'acide hypochloreux, placée dans une burette de Mohr. Chaque goutte d'acide hypochloreux produit, au contact de la solution d'acétamide, une tache blanche qui se redissout très rapidement par agitation.

Pendant toute la durée de l'opération, la fiole conique contenant l'acétamide est maintenue dans la glace, on l'y laisse encore quand on a terminé l'addition d'acide hypochloreux.

Le corps cristallise assez rapidement et, au bout d'une heure, les cristaux recouvrent totalement la partie supérieure du liquide. On décante alors les eaux mères et les cristaux sont ensuite essorés à la trompe, on les dessèche dans le vide sulfurique. Les eaux mères fournissent, au bout de vingt-quatre heures, une nouvelle et importante récolte de cristaux que l'on recueille et dessèche comme les premiers.

On les analyse comme les amides hypobromeux.

		<i>Analyses</i>			Calculé pour $\text{CH}_3\text{—CO—NH—Cl}$
		Trouvé			
		I	II	III	
Cl	pour 100	37,25	37,61	37,40	37,96
N	pour 100	15,04	15,01	15,05	14,97

Propriétés.

Ainsi obtenu, il fond à 110°, point de fusion indiqué

par M. Mauguin (1) pour l'acétamide chloré préparé par l'action d'un courant de chlore sur une solution aqueuse d'acétamide en présence d'oxyde de zinc et en opérant à -5° .

Il est très soluble dans l'eau qui le décompose rapidement si on élève la température.

Sa solution aqueuse ne se trouble pas par le nitrate d'argent, à froid, au bout d'environ dix minutes, elle donne, avec ce réactif, un louche à peine perceptible qui augmente avec le temps. A chaud, elle précipite, au contraire, immédiatement, en blanc ; il se dépose du chlorure d'argent, en même temps qu'il se dégage une forte odeur d'isocyanate de méthyle.

Additionnée d'acide chlorhydrique, elle décolore l'indigo ; enfin, elle oxyde énergiquement l'anhydride arsénieux et elle agit sur une solution d'iodure de potassium en mettant en liberté deux atomes d'iode pour un atome de chlore qu'elle contient.

Le chlore de l'acétamide monochloré, étant actif, dérive, par conséquent, de l'acide hypochloreux $\text{Cl}-\text{OH}$ dont il est le radical *hypochloryde* Cl ; par suite, on doit considérer l'acétamide chloré à l'azote comme un amide secondaire mixte : acétique et hypochloreux.

En combinant, l'acide hypochloreux avec l'acétamide, à la température de zéro degré, et en desséchant dans le vide les cristaux recueillis, on obtient, comme on vient de le voir, de l'acétamide monochloré anhydre. J'ai cherché à obtenir le dérivé hydraté, c'est-à-dire l'hypochlo-

Mauguin, Thèse de Doctorat ès-sciences, Paris 1910, p. 39.

rite d'acétamide $\text{CH}_3\text{---CO---NH}_2, \text{ClOH}$, en opérant à plus basse température (-20°). En procédant de la sorte, j'ai obtenu une couche de cristaux blancs que j'ai essorés au papier jusqu'à dessiccation complète et qui, à l'analyse, se sont montrés identiques à l'acétamide monochloré.

		<i>Analyses</i>		Calculé pour $\text{CH}_3\text{—CO—NH—Cl}$
		Trouvé		
		I	II	
Cl	pour 100	37,48	37,51	37,96
N	pour 100	14,96	14,95	14,97

Par conséquent, si l'hypochlorite d'acétamide est susceptible d'exister, il ne se forme qu'à une température inférieure à -20° .

Amides dihypochloreux

ACÉTAMIDE DICHLORE

Dans l'opération précédente, si on emploie la moitié de la quantité d'acétamide capable de saturer théoriquement le volume d'acide hypochloreux titré et si on refroidit constamment dans un mélange de glace et de sel, on obtient un tout autre résultat. Les premières gouttes de la solution d'acide hypochloreux se mélangent à la solution d'acétamide sans qu'il se produise aucun phénomène de précipitation ; d'autre part, comme on refroidit énergiquement, on ne perçoit aucune élévation de température. Mais quand le dixième environ de la quantité totale d'acide hypochloreux est ajouté, cha

que goutte nouvelle produit, en tombant, dans la solution d'acétamide, un précipité blanc qui se dissout d'abord en donnant un liquide homogène ; puis, un trouble blanchâtre envahit la liqueur et, si on laisse reposer cette dernière, elle se sépare en deux couches : l'une, supérieure, aqueuse, légèrement trouble et blanchâtre, l'autre, plus dense, jaune pâle, non miscible à la première. Au fur et à mesure de l'addition d'acide hypochloreux, la couche inférieure augmente de volume. A la fin de l'opération, le liquide jaunâtre, qui occupe un volume notable, est séparé de la couche surnageante au moyen d'une petite ampoule à décantation. On l'analyse immédiatement.

Pour cela, un excès de solution faiblement acétique d'iodure de potassium est introduit dans un ballon émeri de 250 centimètres cubes. Il faut prendre la précaution de ne pas mouiller le col du ballon. On tare le ballon muni de son bouchon et, au moyen d'un tube de verre de faible diamètre dont l'extrémité est effilée, on fait écouler rapidement, sur les parois du col du ballon, environ 0 gr. 50 d'acétamide dichloré, on bouche et agite aussitôt. L'iodure de potassium est décomposé avec élévation de température. On pèse de nouveau. La différence entre les deux pesées donne le poids de la prise d'essai. Il suffit ensuite de décolorer avec l'hyposulfite de soude.

	<i>Analyses</i>		Calculé pour CH ³ —CO—NCl ²
	Trouvé		
	I	II	
Cl pour 100	55,44	54,92	55,46
N pour 100	10,62	10,83	10,93

Propriétés

L'acétamide dichloré est un liquide jaune pâle, plus dense que l'eau, présentant une odeur irritante qui rappelle celle de l'acide hypochloreux.

C'est un corps très instable qui commence à se décomposer, aussitôt après sa formation, s'il est maintenu à une température supérieure à zéro degré. Le séjour dans la glace ou le mélange de glace et de sel ralentit sa décomposition ; toutefois, même plongé dans un mélange réfrigérant, il se décompose assez activement pour que le bouchon soit projeté hors du flacon par le chlore formé.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther acétique, l'acétone, l'acide acétique et l'alcool méthylique ; il est peu soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole.

Il corrode énergiquement la peau, en produisant une vive douleur.

Il précipite immédiatement en blanc par le nitrate d'argent, même à froid.

Il décolore l'indigo, oxyde l'anhydride arsénieux et décompose l'iodure de potassium en solution neutre ou acide, en mettant en liberté 4 atomes d'iode pour 2 atomes de chlore qu'il contient dans sa molécule.

L'acétamide dichloré à l'azote contient donc tout son chlore à l'état d'*hypochloryle* ; c'est un amide tertiaire mixte : acétique et deux fois hypochloreux.

Transformation de l'acétamide dichloré en acétamide monochloré.

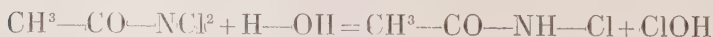
L'acétamide dichloré présente la propriété de pouvoir être transformé facilement en acétamide monochloré. Cette transformation peut être réalisée de deux manières différentes, soit par décomposition spontanée, soit par addition d'acétamide.

1° *Par décomposition spontanée.* — Il suffit d'étaler, en couche mince, l'acétamide dichloré, sur une large plaque de verre placée sous la hotte. On constate qu'il se dégage un gaz d'odeur chlorée très irritante. Le résidu est constitué par des cristaux très blancs que l'on essore soigneusement au papier.

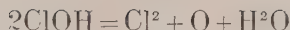
	Analyses		Calculé pour $\text{CH}_3\text{—CO—NH—Cl}$
	Trouvé		
	I	II	
Cl pour 100	37,91	37,68	37,96

Ils possèdent d'ailleurs toutes les propriétés de l'acétamide monochloré.

Pour expliquer cette décomposition, on est obligé d'admettre que la vapeur d'eau de l'atmosphère intervient pour apporter l'hydrogène nécessaire à la formation du dérivé monochloré :

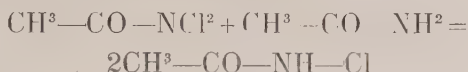


L'acide hypochloreux formé se décomposerait ensuite rapidement pour donner du chlore, de l'oxygène et de l'eau :



de sorte qu'il y aurait finalement dégagement de chlore et d'oxygène.

2° *Par addition d'acétamide.* — La transformation de l'acétamide dichloré en acétamide monochloré est moins dispendieuse quand on lui ajoute la quantité théorique d'acétamide qui lui manque :



Pour effectuer cette réaction, on peut additionner d'un peu d'eau l'acétamide dichloré et y ajouter ensuite, petit à petit, l'acétamide, à l'état solide ; ce dernier se dissout très rapidement avec dégagement de chaleur.

En opérant dans un mélange de glace et de sel, on obtient, quand tout l'acétamide est introduit, une brusque solidification de la masse, en même temps qu'une notable élévation de température. La masse blanche ainsi formée, essorée au papier et dissoute dans le benzène bouillant, donne finalement des aiguilles longues et soyeuses qui, desséchées à l'étuve à 50°, possèdent la composition et les propriétés de l'acétamide monochloré.

Analyses

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$\text{CH}^3\text{—CO—NH—Cl}$
Cl pour 100	37,43	37,51	37,96

Cette transformation du dérivé dichloré de l'acétamide en dérivé monochloré s'obtient plus sûrement en ajoutant, au mélange d'eau et d'acétamide dichloré, une so-

lution aqueuse très concentrée d'acétamide jusqu'à disparition de la coloration jaune primitive.

PROPIONAMIDE DICHLORE

En opérant exactement comme dans le cas de l'acétamide dichloré, mais en substituant le propionamide à l'acétamide, j'ai obtenu encore un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui constitue le propionamide dichloré.

Pour l'analyser, il est nécessaire de prendre les mêmes précautions que s'il s'agissait de l'acétamide dichloré.

	Analyses		Calculé pour $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—NCl}^2$
	Trouvé I	Trouvé II	
Cl pour 100	50,25	50,13	50
N pour 100	10	9,86	9,85

Ce corps, quoique très instable, l'est moins que l'acétamide dichloré dont il possède les propriétés oxydantes.

C'est donc encore un amide tertiaire mixte : propionique et deux fois hypochloreux.

FORMAMIDE DICHLORE

Par le mélange de la solution d'acide hypochloreux et de formamide, suivant la technique indiquée pour la préparation de l'acétamide dichloré, j'ai obtenu un liquide jaune rougeâtre, d'une très grande instabilité et ayant la composition du formamide dichloré.

Analyses				
	Trouvé			Calculé
	I	II	III	pour H—CO—NCl ²
Cl pour 100	61,09	61,18	61,50	62,28

Pendant l'addition de l'acide hypochloreux, on doit refroidir dans un mélange de glace et de sel.

Il faut, pour l'isoler de l'eau qui le surnage, recevoir le mélange, à sa sortie d'une ampoule à décantation, dans un récipient ayant séjourné, au préalable, pendant dix minutes, dans un mélange de glace et de sel ; sans cette précaution, on s'exposerait à une explosion. Le formamide dichloré ne résiste pas, en effet, à une température supérieure à zéro degré : même à cette température, il se décompose mais progressivement ; au-dessus de zéro degré et sous l'eau, sa décomposition est très rapide.

A la température ordinaire et en l'absence d'eau, la décomposition est complète en quelques secondes et se termine toujours par une violente explosion.

Par suite de son extrême instabilité, on est obligé, pour l'analyser, de le faire tomber goutte à goutte dans la solution d'iodure de potassium, au moyen de l'ampoule à décantation, en ayant soin d'agiter après chaque goutte ; autrement, il se produirait une très forte élévation de température, suivie aussitôt de détonation.

Il décolore l'indigo, décompose l'iodure de potassium et oxyde l'anhydride arsénieux avec une très grande énergie.

Il contient tout son chlore à l'état d'*hypochloryle*, c'est donc un amide tertiaire mixte : formique et deux fois hypochloreux.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de mes recherches, il résulte que :

1° L'acide hypochloreux libre et les amides se combinent molécule à molécule, avec élimination d'eau, pour donner des composés chlorés à l'azote, suivant l'équation :



2° L'acide hypochloreux libre et les amides se combinent encore plus facilement, dans la proportion de deux molécules d'acide hypochloreux et d'une molécule d'amide, pour donner des dérivés dichlorés à l'azote :



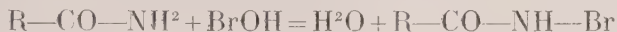
3° Les dérivés monochlorés à l'azote des amides sont solides, cristallisés, blancs et relativement stables ; les dérivés dichlorés sont liquides, jaunes, corrosifs et très instables ; leur instabilité est d'autant plus grande que leur poids moléculaire est plus faible, le premier terme de la série, le formamide dichloré, se décomposant spontanément avec explosion, à partir de zéro degré.

Une molécule des premiers réagit sur l'iodure de potassium en mettant en liberté deux atomes d'iode ; une molécule des seconds, agissant sur l'iodure de potassium, met en liberté quatre atomes d'iode.

Les deux classes de composés chlorés décolorent l'indigo et oxydent l'anhydride arsénieux. Leur chlore est donc à l'état actif, il dérive de l'acide hypochloreux dont il est le radical *hypochloryle*.

En résumé les amides chlorés à l'azote sont des amides hypochloreux, les amides monochlorés étant des amides secondaires mixtes, organiques et hypochloreux et les amides dichlorés, des amides tertiaires, organiques et dihypochloreux.

4° L'acide hypobromeux libre et les amides se combinent à poids moléculaires égaux en donnant des corps bromés à l'azote :



Il y a toujours élimination d'eau, excepté dans l'action de l'acide hypobromeux sur l'acétamide ; la combinaison est, dans ce cas, intégrale ; elle aboutit à la formation d'un hypobromite d'acétamide $CH^3-CO-NH^2$, $BrOH$, ainsi que l'a déjà montré M. François.

Les corps ainsi obtenus sont cristallisés, blancs et moins stables que les composés monochlorés correspondants. Leur stabilité diminue avec leur poids moléculaire.

5° Les amides bromés à l'azote, agissant sur l'iodure de potassium, mettent en liberté deux atomes d'iode pour un atome de brome qu'ils contiennent. Ils décolo-

rent l'indigo et oxydent l'anhydride arsénieux, comme le font les amides chlorés. Leur brome est donc à l'état actif, il dérive de l'acide hypobromeux dont il est le radical *hypobromyle*. On doit, par conséquent, regarder ces corps comme étant des amides secondaires mixtes, organiques et hypobromeux.

6° La combinaison de l'acide hypoiodeux naissant et des amides donne naissance à des composés cristallisés, blancs, qui décomposent l'iodure de potassium en mettant en liberté deux atomes d'iode pour un atome d'iode contenu dans leur molécule. Comme les composés chlorés et bromés correspondants, ils décolorent l'indigo et oxydent l'anhydride arsénieux. Il est donc incontestable que l'halogène des amides iodés à l'azote est à l'état actif, que cet halogène dérive de l'acide hypoiodeux dont il est le radical *hypiodyle* ; par suite, les amides iodés à l'azote sont des amides secondaires mixtes, organiques et hypoiodeux. Leur mode de préparation et leurs propriétés conduisent à penser qu'ils se forment d'après l'équation :



Ils sont d'autant plus instables que leur poids moléculaire est plus faible.

7° Les amides hypoiodeux, en solution dans l'acétone, donnent avec quelques gouttes d'ammoniaque, des précipités gris qui, desséchés, détonent par le choc et la chaleur. Ces précipités, qui décomposent l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, semblent présenter

des liens de parenté avec les iodures d'azote. Je me réserve d'en poursuivre ultérieurement l'étude.

8° Les amides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodés de la série grasse sont généralement moins instables que les composés correspondants de la série aromatique, ces derniers s'isomérisant facilement pour donner des dérivés halogénés dans le noyau.

9° J'ai préparé les corps nouveaux suivants :

- a) Formamide dichloré
- b) Acétamide dichloré
- c) Propionamide dichloré
- d) Formamide iodé
- e) Propionamide iodé.

10° J'ai modifié avantageusement les modes de préparation de l'hypobromite d'acétamide et de l'acétamide iodé. Enfin, j'ai donné du formamide bromé, entrevu par Hofmann, un procédé de préparation permettant d'en obtenir une quantité suffisante pour l'analyse de ce corps.

Vu, bon à imprimer
Le Président de la Thèse,
G. BOUCHARDAT.

Vu :
Le Directeur de l'Ecole,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
PLAN	9

CHAPITRE PREMIER

Préparation des amides.

Acétamide	11
Propionamide	11
Benzamide	12

CHAPITRE II

Amides hypobromeux.

Généralités	13
Acétamide bromé	21
Nouveau procédé de préparation de l'acétamide bromé	21
Acétamide bromé anhydre	24
Propionamide bromé	25
Benzamide bromé	27
Formamide bromé	29

CHAPITRE III

Amides hypoiodeux.

Généralités	32
Acétamide iodé	34

Propionamide iodé	36
Formamide iodé	38

CHAPITRE IV

Amides hypochloreux.

Généralités	41
Préparation de l'acide hypochloreux	44
Acétamide monochloré	46

Amides dihypochloreux.

Acétamide dichloré	49
Transformation de l'acétamide dichloré en acétamide mono- chloré	52
Propionamide dichloré	54
Formamide dichloré	54

CONCLUSIONS	56
-------------------	----

